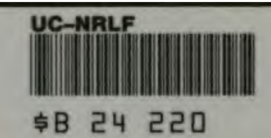


Nachweis elektrischer Leitfähigkeit in Gasen für einige Fälle von bereits bekanntem Auftreten des Dampfstrahlphänomens

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

AUGUST UHRIG
aus Pfeddersheim

MARBURG
Buchdruckerei Heinrich Bauer
1903

Von der Philosophischen Fakultät als Dissertation angenommen
am 6. Mai 1903
Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät
Referent: Professor Dr. Richarz

Dem Andenken

meiner teuren Mutter und meinem lieben Vater

A. Einleitende Bemerkungen.

Robert von Helmholtz,[1]) sowie R. von Helmholtz und F. Richarz[2]) haben eine Anzahl von Fällen untersucht, in denen elektrische und chemische Vorgänge erhöhte Kondensation von Dämpfen bewirken. Nach ihren Untersuchungen muss angenommen werden, dass nicht nur feiner Staub, wie schon lange bekannt, sondern auch „Jonen" Kondensationskerne bilden.

Von der Natur dieser Jonen gibt die Helmholtz'sche elektrochemische Theorie[3]) eine anschauliche Vorstellung.

Nach derselben nimmt man an, dass die Kräfte, durch welche die Atome oder Atomgruppen zu Molekeln zusammengehalten werden, überwiegend elektrischer Natur sind. Ein Teil der Atome besitzt positive, der andere negative elektrische Ladung. Sind beide Ladungen einander gleich, so heben sich ihre Wirkungen nach aussen in einiger Entfernung auf, und die ganze Molekel erscheint unelektrisch.

1) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. 32. S. 1. 1887.

2) R. v. Helmholtz und F. Richarz, Wied. Ann. 40. S. 161. 1890.

3) H. v. Helmholtz, Vorträge und Reden II. 4. Aufl. S. 265.

Vgl. auch Richarz, Nat. Rundsch. 6. S. 629. 1891.

Die Ladung, mit der ein einwertiges Atom behaftet ist, hat einen konstanten Wert und wird als elektrisches „Elementarquantum“ bezeichnet. Die Grösse desselben wurde von verschiedenen Physikern berechnet und beträgt nach

Richarz	$1{,}29.10^{-10}$	C. G. S.	1894
J. J. Thomson	$6{,}50.10^{-10}$	„	1898
M. Planck	$4{,}69.10^{-10}$	„	1901

Als sicherster Wert ist der letztere zu betrachten.

In Molekeln, in denen alle Valenzen gesättigt sind, ist je ein positives Elementarquantum mit je einem negativen verbunden. Werden solche Molekeln dissociiert, so entstehen isolierte Atome oder Atomgruppen, Jonen genannt, die in chemischer Hinsicht ungesättigt sind, d. h. freie Valenzen besitzen, in elektrischer Bezeichnungsweise mit einem Überschuss von mindestens einem Elementarquantum positiver oder negativer Elektrizität versehen sind. Ausserdem sind negative Elementarquanten auch einer selbständigen Existenz als „Elektronen“ fähig.

Solange keine elektrisch geladenen Konduktoren in der Nähe eines ionisierten Gases sind, müssen immer die positiven und negativen Jonen in gleicher Anzahl vorhanden sein, sodass das Gas elektrisch neutral erscheint. Bei Gegenwart eines geladenen Konduktors jedoch werden die Jonen, deren Ladung entgegengesetzt der Konduktorladung ist, von demselben angezogen, geben ihre Ladungen an den Konduktor ab und neutralisieren dadurch dessen Ladung.

In einem gegebenen Gasvolumen können alsdann die Jonen der einen Art auf kurze Zeit überwiegen.

Die Vermutung, dass die Elektrizitätsleitung in Gasen analog derjenigen in Elektrolyten durch Jonen vermittelt

werde, wurde zuerst von W. Giese[1]) ausgesprochen.

Auf eine merkwürdige Eigenschaft der Jonen haben zuerst R. v. Helmholtz und F. Richarz in den bereits erwähnten Arbeiten aufmerksam gemacht. Sie fanden, dass die Jonen imstande sind, die Kondensation von Dämpfen zu begünstigen, indem sie als Ansatzkerne für diese dienen. Liessen sie Wasserdampf aus einer engen Öffnung ausströmen, sodass derselbe einen Dampfstrahl bildet, und brachten in die Nähe desselben eine mit dem Pole einer Influenzmaschine verbundene Metallspitze, so trat starke Kondensation des Dampfstrahles ein, sobald die Maschine in Thätigkeit gesetzt wurde.

Die Kondensation ist daran zu erkennen, dass der Dampfstrahl, der unter normalen Umständen ein verschwommenes Aussehen hat, schimmernde Farben annimmt, oder bei starker Kondensation gar in helles Weiss übergeht. Dieselbe Wirkung wurde erzielt, wenn der Dampfstrahl zwischen die Pole eines Induktoriums gebracht wurde, und sie zeigte sich auch dann, wenn keine Funken zwischen den Polen übersprangen. Es wurde dabei nachgewiesen, dass die Kondensation keineswegs von festen Staubteilchen herrühren konnte, sondern lediglich der Gegenwart von Jonen zuzuschreiben war.

Ebenso erklärten sie die Kondensationswirkung von Gasen, die in gewissen Fällen bei der Elektrolyse frei werden als möglicherweise durch Jonen hervorgerufen.

Über die Entstehung dieser Jonen sprechen sie die Vermutung aus, dass bei der lebhaften Molekularbewegung, welche bei der Elektrolyse an den Elektroden

1) W. Giese, Wied. Ann. 17. S. 538. 1882.

stattfindet, auch in das entweichende Gas freie Jonen mitgerissen werden, deren Anwesenheit durch den Dampfstrahl nachweisbar sei.

Zur Prüfung ihrer Vermutung wählten sie die Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure. Sie fanden, dass starke Wirkung des elektrolytischen Sauerstoffs stattfand, unter denselben Bedingungen, unter denen sich an der Anode Wasserstoffsuperoxyd bildet, und wiesen nach, dass die Wirkung weder herrührt von thermischen Einflüssen, noch von der gebrauchten Schwefelsäure, der gleichzeitig auftretenden Überschwefelsäure, oder von Wasserstoffsuperoxyd und Ozon einzeln genommen. Daher blieb ihnen nur die Annahme übrig, dass in dem elektrolytischen Sauerstoff unter den bezeichneten Umständen Jonen vorhanden sind, welche die Kondensation im Dampfstrahl auslösen.

Ihre Vermutung wurde später von Townsend[1]) bestätigt. Dieser wies nach, dass bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure durch einen starken Strom der entwickelte Wasserstoff positive Ladung trägt, während der Sauerstoff entweder „scheinbar unelektrisch oder nur sehr wenig positiv geladen ist". Die geringe Ladung des Sauerstoffs hängt vielleicht damit zusammen, dass in diesem Falle der Sauerstoff durch einen sekundären Prozess entsteht; das negative Jon ist SO_4, und der Sauerstoff ist durch Zerfall desselben in $SO_3 + O$ entstanden. Für die Wahrscheinlichkeit dieser Vermutung spricht auch der Umstand, dass bei der Elektrolyse von Kalilauge der Wasserstoff viel geringere Ladung besitzt als im vorigen Fall. Hier entsteht der Wasserstoff sekundär, und daraus scheint man schliessen zu können, dass bei der Elektrolyse die Ladung des freiwerdenden

1) Vgl. J. J. Thomson, Elektrizitätsentladung durch Gase. S. 6. Leipzig, 1900.

Gases grösser ist, wenn dasselbe eines der Jonen bildet, als wenn es durch einen sekundären chemischen Prozess entsteht.

Doch haben R. von Helmholtz und F. Richarz den Nachweis geliefert, dass auch bei rein chemischen Prozessen ein „Agens" entsteht, das in seiner Wirkung auf den Dampfstrahl derjenigen der Jonen vollkommen analog ist. Ozon, durch Jodkalium oder Kautschuk desozonisiert, rief starke Kondensation des Dampfstrahles hervor. Dasselbe Phänomen zeigte sich bei der Vereinigung von Stickoxyd NO und Sauerstoff zu Stickstoffdioxyd NO_2, sowie bei dem Zerfall von Stickstofftetroxyd N_2O_4 in NO_2. Auch die Dämpfe von Äthyläther und Aceton, die in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft höhere Oxydationsprodukte eingehen, brachten starke Kondensation hervor. Dass in diesem Falle die Kondensation nicht thermischen Ursachen, nämlich der starken Verdunstungskälte, die beim Verdampfen von Äther und Aceton entsteht, zuzuschreiben war, bewies der Umstand, dass auch siedender Äther dieselbe Wirkung hervorrief.

Da bei allen diesen Prozessen die Bildung von festen Endprodukten ausgeschlossen war, demnach keine Staubteilchen als Ansatzkerne für den Dampf dienen konnten, kamen beide Autoren zu der Überzeugung, dass auch das bei chemischen Prozessen entstehende wirksame Agens nichts anderes als Jonen seien.

In welcher Weise Jonen die Nebelbildung im Dampfstrahl begünstigen, hat J. J. Thomson[1]) in befriedigender Weise erklärt.

---

1) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) 36. S. 314. 1893. Vgl. auch W. Lemme, Dissert. S. 16. Greifswald, 1901. Lemme, Naturwiss. Rdsch. XVI. S. 621. 1901.

In allen vorher erwähnten Fällen, wo Kondensation durch Jonen hervorgerufen wurde, war bereits bekannt, dass dieselben Ursachen, durch die ein Gas kondensierende Wirkung erlangt, dasselbe auch zu einem Leiter der Elektrizität machen. Der Zweck der vorliegenden Untersuchung ist der, nachzuweisen, ob auch bei diesen rein chemischen Prozessen, durch welche nach R. von Helmholtz und F. Richarz Kondensation von Dämpfen ausgelöst wird, elektrisches Leitvermögen eintritt.

Dabei mussten von vornherein alle diejenigen Prozesse ausgeschieden werden, bei denen sich feste Substanzen, Staubteilchen als Endprodukt bilden, da, wie Nahrwold[1]) nachgewiesen hat, staubhaltige Luft statisch elektrisiert werden kann, staubfreie dagegen nicht. Zu solchen Prozessen mit Staubbildung gehören z. B. die Phosphoremanationen (vgl. Seite 51.) Zeigt aber ein staubfreies Gas elektrische Leitfähigkeit, so muss notwendig auf die Gegenwart von Jonen geschlossen werden.

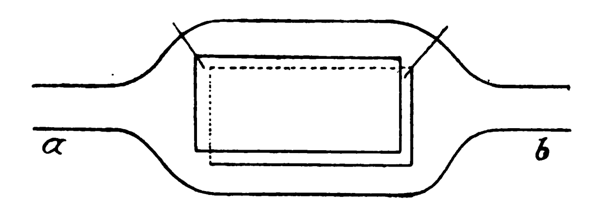
---

1) R. Nahrwold, Wied. Ann. 5. S. 460. 1878.

B. Beschreibung der Versuchsanordnung.

Die Hauptschwierigkeit bestand darin, eine Methode ausfindig zu machen, die empfindlich genug wäre, die nicht sehr starke elektrische Leitfähigkeit, um die es sich bei diesen Versuchen nur handeln konnte, nachzuweisen.

Zu Beginn der Untersuchung war die folgende Anordnung getroffen worden: In ein Glasgefäss von der in beistehender Figur angegebenen Form waren



zwei Platinbleche isoliert eingeführt, die sich in einem Abstand von ca 2 mm einander gegenüberstanden.

Als Elektrodenmaterial war Platin gewählt worden, weil unter anderem mit Ozon operiert werden sollte, und durch dasselbe andere Metalle oxydiert worden wären.

Beide Elektroden waren anfänglich mit den Polen einer Batterie von 66 Volt verbunden und in den Stromkreis ein empfindliches Galvanometer eingeschaltet.

Durch die Röhre a strömte das zu untersuchende Gas in das Glasgefäss, in dem sich die Elektroden befanden, ein und verliess dasselbe durch die Röhre b.

Mit Fernrohr und Skala wurde beobachtet, ob eine Ablenkung der Galvanometernadel einträte.

Doch diese Methode erwies sich bald als viel zu unempfindlich, da selbst dann keine Ablenkung wahrnehmbar war, wenn Flammengase durch das Glasgefäss geleitet wurden, obgleich dieselben, wie u. a. Giese unzweifelhaft nachgewiesen hat, relativ gute Elektrizitätsleiter sind. Der Grund, weshalb auf diesem Wege kein Resultat erzielt werden konnte, besteht darin, dass die zur Verfügung stehende Spannung von 66 Volt für derartige Untersuchungen viel zu niedrig ist.

Es wurde daher die folgende Abänderung getroffen: Die eine Elektrode wurde zur Erde geleitet, die andere mit einem Braun'schen Elektrometer verbunden. Zur Erzeugung möglichst hoher Spannungen wurde dasselbe mit einem geriebenen Flintglas- oder Kautschukstab geladen, je nachdem die Versuche mit positiver oder negativer Elektrizität angestellt werden sollten. Das Elektrometer war mit einer geaichten Skala versehen. Die Aichung war bis 3500 Volt ausgeführt, und die Empfindlichkeit betrug 100 Volt pro Skalenteil.

Der Vorteil dieser Methode beruht darauf, dass bei der hohen statischen Spannung auch die geringsten Spuren vorhandener Jonisation nachgewiesen werden können. Sind nämlich in einem Gase Jonen mit beiderlei Ladung vorhanden, und ist die eine Elektrode geladen, so wandern die Jonen, welche die entgegengesetzte Ladung wie die Elektrode haben, unter dem Antrieb der elektrischen Kraft nach derselben hin und neutralisieren deren Ladung.

Der Ausschlag der Elektrometernadel nimmt dann ab, und zwar erfolgt die Abnahme um so schneller, je grösser die Anzahl der vorhandenen Jonen ist.

Die Anwendung hoher statischer Spannung hat jedoch den Nachteil, dass es schwierig ist, hinreichend gute Isolation zu erhalten. Die geringsten Spuren von Feuchtigkeit oder Staubteilchen, die sich am Elektrometer oder an den mit demselben verbundenen Körpern vorfinden, verschlechtern die Isolation schon beträchtlich. Da sich das Glas des Apparates infolge seines Alkaligehaltes allmählich mit einer Wasserhaut überzog[1]), musste derselbe von Zeit zu Zeit mit siedendem Wasser behandelt werden, wodurch die Glasoberfläche alkaliärmer wird. Das Trocknen des Apparates geschah dann durch gelindes Erwärmen, während die entstehenden Wasserdämpfe mit einer Wasserstrahlluftpumpe aus demselben gesaugt wurden.

Das mit den Elektroden versehene Glasgefäss, welches wir im folgenden kurz als „Indikator" bezeichnen wollen — da es zum Nachweis von Jonen dient — ruhte auf einem gut isolierten Holzgestell. Letzteres war zur Verbesserung der Isolation mit einer dicken Schicht Paraffin überzogen. Ebenso war der von der Elektrode zum Elektrometer führende Draht mit einem dicken Paraffinüberzug versehen.

Um das Eindringen von Feuchtigkeit in das Innere des Indikators zu vermeiden, wurde das Einflussrohr a desselben mit einem Chlorcalciumrohr verbunden. Von dem Ausflussrohr b führte eine rechtwinklig gebogene Glasröhre in ein mit konzentrierter Schwefelsäure gefülltes Glasgefäss, damit auch hier keine Feuchtigkeit eindringen konnte.

---

1) Warburg und Ihmori, Wied. Ann. 27, S. 481. 1886.

Vor und nach jedem Versuch wurde die Leitfähigkeit der unbeeinflussten, trocknen Luft dadurch bestimmt, dass das Elektrometer auf 2000 Volt geladen, und der Spannungsverlust beobachtet wurde, den das Elektrometer in 5 Minuten beim Durchleiten trockener Luft erlitt. Das Trocknen der Luft wurde dadurch bewerkstelligt, dass dieselbe durch mehrere mit Chlorcalcium gefüllte Röhren geleitet wurde. War der Spannungsabfall bei Einwirkung der zu untersuchenden Umstände in mehrfach wiederholten Versuchen grösser, als dies bei Luft in derselben Zeit der Fall war, so wurde auf vermehrte elektrische Leitfähigkeit geschlossen. Im Folgenden wird nun schlechtweg von nachgewiesener Leitfähigkeit gesprochen, wenn der Spannungsverlust beim Durchleiten des betreffenden Gases grösser war, als dies bei normaler Luft der Fall war.

C. Ausführung der Versuche.

I. Untersuchung von Ozon.

Es wurde zunächst untersucht, ob beim Zerfall von Ozon Jonisierung einträte.

Zur Herstellung des Ozons wurde eine Berthelot'sche Ozonröhre benutzt. Dieselbe besteht aus einem dünnwandigen Reagenzrohr, das in ein etwas weiteres Glasgefäss eingeschmolzen ist, sodass ein hohlcylinderförmiger, etwa 2 mm weiter Zwischenraum entsteht, in den der zu ozonisierende Sauerstoff [1]) eingeleitet wurde. Die Ozonröhre wurde in ein mit Kochsalzlösung gefülltes Becherglas gestellt. In das innere Glasrohr wurde ebenfalls Kochsalzlösung gebracht und beide Flüssigkeiten durch eingetauchte Kupferstäbe mit den Polen eines Induktoriums verbunden. Wird letzteres in Thätigkeit gesetzt, so werden die Sauerstoffmolekeln infolge der rasch wechselnden dielektrischen Polarisation in Jonen gespalten, und diese vereinigen sich dann wieder teilweise zu Sauerstoff und teilweise zu Ozon.

1. Nachweis elektrischer Leitfähigkeit von frisch bereitetem Ozon.

Dieser frisch ozonisierte Sauerstoff zeigte, direkt in den Indikator geleitet, elektrische Leitfähigkeit, und

1) Der Sauerstoff wurde einer von Dr. Elkan in Berlin bezogenen Sauerstoffbombe entnommen.

zwar war dieselbe, wie in allen folgenden Versuchen, bipolar. Es soll daher im Folgenden diese Thatsache nicht mehr besonders erwähnt werden. Das Vorhandensein elektrischer Ladung ist nach der Art der Herstellung des Ozons leicht erklärlich. Die Jonen haben auf dem kurzen Weg von der Ozonröhre zum Indikator nicht hinreichend Gelegenheit, sich alle wieder zu neutralen Molekeln zu vereinigen, sodass noch einige geladene Jonen isoliert existieren. Um so mehr würde in unmittelbarer Nähe der Elektroden, zwischen denen die dunkle Entladung stattfindet, ein geladener Körper seine Ladung verlieren.

Es ist hiermit — wenigstens für Sauerstoff — erwiesen, dass bei dunkler Entladung infolge der rasch wechselnden dielektrischen Polarisation Jonisierung eintritt.

Um nun zunächst die Leitfähigkeit des frisch bereiteten Ozons verschwinden zu lassen, wurde dasselbe in einer Woulff'schen Flasche einige Zeit aufbewahrt, sodass, bevor mit dem Versuch begonnen wurde, sich alle Jonen wieder vereinigen konnten.

Bei dem weiteren Fortschritt der Untersuchung hat sich gezeigt, dass die Leitfähigkeit frisch bereiteten Ozons schon vollkommen verloren ging, wenn dasselbe nur eine lose mit Asbest gefüllte Glasröhre passierte, oder auch wenn es durch eine Chlorcalciumröhre geleitet wurde. (Vgl. S. 25 Kolumne 3 der Tabelle).

Die Wirkung dieser beiden Substanzen ist in diesem Falle keine chemische, sondern eine rein mechanische. Das Gas kann nämlich dieselben nur in vielfach gewundenen Kanälen durchdringen; dadurch wird für die Jonen auf den langen, engen Wegen die Gelegenheit zur Wiedervereinigung begünstigt.

Das auf die angegebene Weise behandelte Ozon war von allen Jonen befreit, denn der Spannungsverlust

des Elektrometers war beim Durchleiten desselben durch den Indikator nicht grösser, als wenn ebensolange getrocknete Luft durchgeleitet wurde. Es soll nun untersucht werden, ob bei der Zerstörung des Ozons durch Erwärmung oder durch eine reduzierende Substanz vermehrte Leitfähigkeit entsteht.

2. Elektrische Leitfähigkeit beim Zerfall von Ozon.

a) Zerstörung von Ozon durch Erwärmung.

Warburg[1]) hat bei der Untersuchung über spontane Desozonisation gefunden, dass dieselbe bei Abwesenheit äusserer Desozonisatoren dem Gesetz folgt:

$$dn = -\beta . n^2 . dt.$$

Hierbei bedeutet n die Zahl der Grammmoleküle Ozon im cm^3, β eine Konstante und t die Zeit.

Bezeichnet β_1 die Ozonmenge in Grammen, die im Liter in der Minute verschwinden würde, wenn 1 gr Ozon sich im Liter befände, so ist:

bei 17^0 $\beta_1 = 0{,}00000204$
„ 100^0 $\beta_1 = 0{,}0157$
„ $126{,}9^0$ $\beta_1 = 0{,}177$

Es war demnach zu vermuten, dass bei der Erwärmung von Ozon auf 100^0 hinreichend Ozon dissociiert werden würde, um die hierbei entstehenden Jonen nachweisen zu können.

Das Ozon wurde durch eine lange, vielfach gewundene Röhre geleitet, die mit einem Glasmantel umgeben war. Durch den Raum zwischen Röhre und Mantel strömte Wasserdampf, sodass das Ozon auf 100^0 erwärmt wurde. Das eine Ende der gewundenen Glasröhre

1) Warburg, Sitzungsbericht d. Acad. der Wiss. zu Berlin. 1901. 47.

war mit einem Glasschliff versehen, der in die Röhre a des Indikators passte.

Beim Durchleiten von Luft, Sauerstoff oder Ozon bei gewöhnlicher Temperatur fiel die Spannung des Elektrometers in 5 Minuten von 2000 Volt auf 1320 Volt. Wurde das Ozon auf 100° erwärmt, so zeigte sich in derselben Zeit ein Spannungsabfall von 2000 auf 1270 Volt.

Die auftretende geringe Leitfähigkeit wurde zuerst Beobachtungsfehlern zugeschrieben; später ergab sich jedoch, dass dieselbe nur durch Jonisierung hervorgerufen sein konnte.

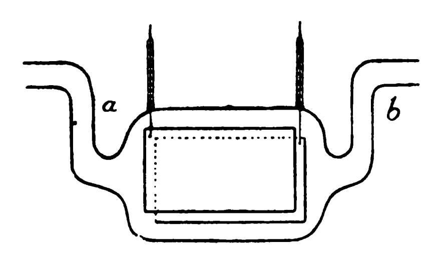
Nach der Untersuchung von Warburg musste bei höherer Temperatur eine grössere Wirkung erzielt werden. Statt Wasserdampf wurden daher die Dämpfe von siedendem Anilin in den Mantel geleitet und dadurch die Temperatur auf 184° erhöht.

In der That zeigte sich eine relativ grössere Leitfähigkeit. Denn beim Durchleiten nicht erwärmten Ozons fiel die Spannung in 5 Minuten von 2000 Volt auf 1740 Volt, während sich beim Durchleiten erwärmten Ozons in derselben Zeit ein Spannungsabfall von 2000 Volt auf 1540 Volt ergab.

Wird demnach das Ozon auf 184° erwärmt, so beträgt der Spannungsverlust in 5 Minuten 200 Volt mehr, als bei gewöhnlicher Temperatur, während bei einer Erwärmung auf 100° die Differenz in derselben Zeit und bei derselben Anfangsspannung nur 50 Volt beträgt.

Der verschiedene Spannungsverlust für wiederholte Fälle gleichen Durchleitens nicht erwärmten Ozons erklärt sich daraus, dass die Versuche zu verschiedenen Zeiten ausgeführt wurden, und Elektrometer und Indikator infolge des wechselnden Feuchtigkeitsgehalts der Luft verschieden gut isolierten.

Da sich auf dem Wege von der gewundenen Röhre bis zum Indikator doch eine grosse Anzahl Jonen wieder vereinigt haben konnten, wurde versucht, ob nicht eine grössere Leitfähigkeit erzielt werden würde, wenn die Dissociation des Ozons im Indikator selbst vorgenommen wird. Da beabsichtigt wurde, den Indikator in geschmolzenem Paraffin zu erwärmen, und sich seine Form dazu nicht eignete, wurde er durch einen neuen ersetzt, dessen Form beistehende Figur zeigt.



Das Zuleitungsrohr a und das Ableitungsrohr b sind rechtwinklig nach oben gebogen.

Die beiden Drähte, die zu den Platinelektroden führen, sind in zwei Glasröhren eingeschlossen, und letztere an dem Indikator angeschmolzen. Der Apparat konnte so bequem in eine mit Paraffin gefüllte Porzellanschale gesetzt und erwärmt werden.

Diese Methode erwies sich jedoch bald als ungeeignet, da das Paraffin bei höherer Temperatur weniger gut isolierte. Da ausserdem das Paraffin durch eine Leuchtgasflamme erhitzt wurde, konnte auch die Isolation durch die bei der Verbrennung des Leuchtgases entstehenden Jonen beeinflusst werden.

Es wurde daher von dieser Art der Erwärmung abgesehen und der Indikator auf elektrischem Wege erwärmt. Zu diesem Zwecke wurde der Apparat mit einem

Thoncylinder umgeben, und dabei sorgfältig darauf geachtet, dass derselbe den Indikator nirgends berührte. Der Cylinder bestand aus einer gewöhnlichen Thonzelle, wie sie bei Daniellelementen benutzt werden. In denselben wurde eine spiralförmige Rinne eingerissen, deren Ganghöhe ca 3 mm betrug. Sie diente zur Aufnahme eines dünnen Metalldrahtes, durch den der Strom einer galvanischen Batterie geschickt wurde, sodass durch die Joule'sche Wärme jede gewünschte Temperatur erreicht werden konnte. Zur Bestimmung der Temperatur war ein Thermometer innerhalb der Thonzelle über dem Indikator angebracht.

Doch auch diese Anordnung entsprach nicht den gehegten Erwartungen. Schon bei 50 bis 60° zeigte nämlich das Elektrometer einen merklich grösseren Spannungsverlust, als dies bei gewöhnlicher Temperatur in derselben Zeit und unter sonst gleichen Umständen der Fall war.[1])

Wie sehr der Spannungsabfall mit erhöhter Temperatur zunimmt, ist aus der angeführten Tabelle ersichtlich.

Tabelle I.

Bei 50°		Bei 60°	
Kalte Luft durchgeleitet	keine Luft durchgeleitet	kalte Luft durchgeleitet	keine Luft durchgeleitet
Anfangsspannung 2000 V.	2000	2000	2000
Spannung n. 5 M. 1480 „	1400	1330	1110
Spannungsverl. in 5 Minuten 520 V.	600	670	890

Wir müssen demnach annehmen, dass schon bei 50° die Anzahl der in der Luft auch bei Zimmertemperatur vorhandenen Jonen derart vergrössert wird,

1) Die Jonisierung durch Erwärmung ist vielleicht auch mit ein Grund, weshalb im Sommer die Jonisierung der Luft bedeutend grösser ist als im Winter, wodurch dann die Häufigkeit der Gewitter im Sommer ihre Erklärung finden könnte.

dass dieselben imstande sind, die Elektrizitätsleitung bei den angewandten hohen Spannungen und dem geringen Elektrodenabstand zu vermitteln.

Letzterer ist nämlich insofern von Einfluss, als die Stromstärke, d. h. die pro sec. transportierte Elektrizitätsmenge um so grösser ist, je stärker das Spannungsgefälle, also je kleiner der Elektrodenabstand ist.

Die bessere Isolation beim Durchleiten kalter Luft lässt sich nur auf diese Weise erklären: Die kalte Luft ist weniger reich an Jonen, und daher ist die Isolation besser, wenn die warme Luft im Indikator durch kalte verdrängt wird.

Bei 50° ist der Unterschied weniger gross als bei 60°, ein Beweis dafür, dass schon die geringe Temperaturerhöhung von 10° die Anzahl der Jonen beträchtlich vergrössert.

Je höher die Temperatur gewählt wurde, desto grösser waren die Schwankungen des Resultats, doch konnten bei 50° ziemlich gut übereinstimmende Resultate erhalten werden.

Da, wie wir gesehen haben, kalte Luft besser isoliert als warme, musste bei Versuchen, die bei erhöhter Temperatur angestellt wurden, sorgfältig darauf geachtet werden, dass die Gase stets mit derselben Geschwindigkeit durch den Indikator geleitet wurden.

Um daher zu sehen, ob auch Ozon bei einer Erwärmung auf 50° jonisiert werde, wurde seine Leitfähigkeit mit der des Sauerstoffes verglichen, der stets mit derselben Geschwindigkeit aus der Sauerstoffbombe strömte.

Der Versuch wurde in der folgenden Weise ausgeführt: Der Sauerstoff strömte unter einem bestimmten Druck aus der Bombe, wurde zum Trocknen durch

3 U-förmige Chlorcalciumröhren geleitet, passierte die Ozonröhre und Woulff'sche Flasche, durchstrich nochmals eine Chlorcalciumröhre und gelangte darauf in den Indikator. Die mit dem Elektrometer verbundene Elektrode wurde auf ca. 2500 Volt geladen, und mit der Beobachtung genau in dem Augenblick begonnen, als die Spannung auf 2000 Volt gesunken war. Die Beobachtung wurde bei jeder Versuchsreihe wieder auf 5 Minuten ausgedehnt, und dabei alle 30 Sekunden die jeweilige Spannung am Elektrometer abgelesen.

Die Beobachtung wurde vorgenommen, einmal wenn das Induktorium nicht in Thätigkeit war, also mit Sauerstoff; und dann, wenn das Induktorium in Gang gesetzt, der Sauerstoff also ozonisiert wurde.

Von den angestellten Versuchsreihen wollen wir die folgenden anführen, die bei einer Temperatur von 50° angestellt wurden.

Tabelle II.

Temperatur 50°						
Zeit	Sauerstoff durchgel.			Ozon durchgel.		
	Spannung in Volt					
Anfangsspannung	2000	2000	2000	2000	2000	2000
Nach 30 Sek.	1900	1900	1900	1900	1890	1890
„ 60 „	1800	1810	1810	1800	1790	1790
„ 90 „	1730	1740	1740	1710	1700	1710
„ 120 „	1670	1690	1690	1640	1630	1630
„ 150 „	1610	1630	1630	1590	1570	1580
„ 180 „	1560	1590	1590	1530	1510	1520
„ 210 „	1520	1550	1540	1470	1450	1460
„ 240 „	1480	1500	1500	1420	1400	1400
„ 270 „	1440	1460	1460	1380	1340	1340
„ 300 „	1400	1420	1420	1330	1300	1300
Spannungsverl. in 5 Min.	600	580	580	670	700	700
	Im Mittel 587,6 Volt			690 Volt		

Bei Ozon zeigt sich demnach bei 50° eine geringe Spur von Jonisierung. Die bessere Isolation beim Durchleiten von Ozon während der ersten 5 Minuten, wie aus der 4. Zahlenkolumne ersichtlich, ist leicht erklärlich, da das Ozon erst den Sauerstoff verdrängen musste, der noch in der Woulff'schen Flasche, der Chlorcalciumröhre und dem Indikator vorhanden war.

Wurde das Ozon nach Passieren der Woulff'schen Flasche und der Chlorcalciumröhre bei Zimmertemperatur durchgeleitet, so trat keine Leitfähigkeit ein.

b) Zerstörung von Ozon hervorgerufen durch Jodkalium.

Wir wollen zunächst einige Abänderungen beschreiben, die im Sommer 1902 in der Versuchsanordnung vorgenommen wurden.

Da der Feuchtigkeitsgehalt der Luft bedeutend grösser war als im vorhergehenden Winter und sehr oft wechselte, zeigten sich fortwährend grosse Schwankungen im Isolationsvermögen des Elektrometers und Indikators, sodass keine übereinstimmenden Resultate erhalten werden konnten.

Um diesen störenden Einfluss möglichst zu beseitigen, wurden Elektrometer und Indikator in einen gut schliessenden Glaskasten gebracht. Zum Trocknen der Luft waren in demselben mehrere flache Schalen mit konzentrierter Schwefelsäure aufgestellt. In die Schwefelsäure wurden mehrere Bimsteine gelegt, wodurch die Oberfläche der Schwefelsäure vergrössert und dadurch ihre Wirksamkeit erhöht wurde. Es gelang auf diese Weise, den Feuchtigkeitsgehalt der Luft im Kasten auf 12 bis 15 % herabzudrücken, während im Zimmer derselbe oft 80 bis 90 % betrug.

Die Röhre a des Indikators durchsetzte die eine Wand des Kastens und war zur besseren Isolation mit

einem dicken Paraffinmantel umgeben, der gleichzeitig luftdicht abschloss. Die Röhre b war mit der rechtwinklig gebogenen Glasröhre versehen, die durch die entgegengesetzte Wand des Kastens führte und in dem Gefäss mit Schwefelsäure endete. Die eine Elektrode war wieder mit dem Elektrometer verbunden, die andere zur Erde abgeleitet. Um das Elektrometer von aussen laden zu können, ohne den Kasten öffnen zu müssen, führte ein ebenfalls dick mit Paraffin überzogener Kupferdraht durch die Wand des Kastens zum Elektrometer.

Das ausserhalb des Kastens befindliche Ende dieses Drahtes war zur Verminderung der elektrischen Spitzenausströmung mit einer kleinen Messingkugel versehen, an der auch die Ladung vorgenommen wurde.

Der Versuch wurde nun in der Weise ausgeführt, dass in das Chlorcalciumrohr, das sich unmittelbar vor der Öffnung a des Indikators befand, einmal nur Chlorcalcium und dann Chlorcalcium und Jodkaliumkrystalle gebracht, demnach zuerst ozonisierter und dann desozonisierter Sauerstoff durch den Indikator geleitet wurde. Vor dem Gebrauche wurden die Jodkaliumkrystalle durch gelindes Erwärmen getrocknet. Um das Eindringen von Staubteilchen in den Indikator zu verhindern, war die Röhre a desselben mit mehreren Wattepfropfen versehen.

Aus der Tabelle III ersieht man, dass frisch bereitetes Ozon keine Leitfähigkeit mehr besitzt, nachdem es durch Calciumchlorid gestrichen ist. Es erlangt dagegen Leitfähigkeit, wenn es infolge eines chemischen Prozesses zerstört wird, wobei dann einzelne der bei der Zerstörung des Ozons jedenfalls momentan auftretenden Spaltungsstücke nicht sofort wieder stabile Verbindungen eingehen, sondern zunächst als Jonen existieren können.

Tabelle III.

Zeit	O_2 durchgel.	O_3 durchgel. $CaCl_2$	O_3 durchgel. $CaCl_2$ + KJ	Ozonstrom unterbrochen. Dann: nach 3 Min.	Ozonstrom unterbrochen. Dann: nach 15 Min.	
Anfangsladung	2000	2000	2000	2000	2000	Volt
Nach 30 Sek.	1980	1980	1920	1930	1960	„
„ 60 „	1960	1960	1860	1880	1920	„
„ 90 „	1940	1940	1800	1820	1900	„
„ 120 „	1920	1920	1750	1780	1860	„
„ 150 „	1900	1900	1710	1750	1820	„
„ 180 „	1880	1885	1670	1720	1800	„
„ 210 „	1870	1875	1630	1700	1780	„
„ 240 „	1850	1860	1600	1680	1760	„
„ 270 „	1840	1840	1580	1670	1740	„
„ 300 „	1820	1820	1560	1650	1720	„
Spannungsverl. in 5 Min.	180	180	440	350	280	Volt
Durch Dissociation entstandene Leitfähigkeit	0	0	260	170	100	Volt

Die Leitfähigkeit geht nicht sofort verloren, ein Beweis dafür, dass die Wiedervereinigung der Jonen, die Molisierung, nicht momentan erfolgt, sondern die Jonen einige Zeit isoliert existieren können.

Das Analoge wiesen R. v. Helmholtz und F. Richarz [1]) für das Dampfstrahlphänomen nach, das in vielen Fällen noch kurze Zeit nach der Jonisierung eintrat.

Es könnte der Einwurf gemacht werden, die elektrische Leitfähigkeit rühre nicht von der Jonisation her, sondern von dem Jod, das bei der Einwirkung von Ozon auf Jodkalium frei wird. Dem widerspricht jedoch die Thatsache, dass die Leitfähigkeit, wie aus der Tabelle ersichtlich, beim Unterbrechen der Ozonzufuhr allmählich geringer wird, obgleich das in den Indikator durch die Wattepfropfen eventuell einge-

1) R. v. Helmholtz und F. Richarz, a. a. O. S. 175, 180, 181, 184, 185.

drungene Jod in demselben zurückblieb. Ebenso ging die Leitfähigkeit verloren, wenn der Ozonstrom unterbrochen und dafür Sauerstoff durch das mit Jod durchsetzte Jodkalium in den Indikator geleitet wurde.

Ausserdem haben die vorhergehenden Versuche gezeigt, dass auch bei der Zerstörung von Ozon durch Erwärmung geringe Jonisierung entsteht.

c) Zerfall bewirkt durch Kautschuk.

Um jedoch noch ein weiteres, ebenfalls einwandfreies Resultat zu erhalten, wurde derselbe Versuch mit einem anderen Desozonisator wiederholt.

Als solcher wurde fein zerschnittener Kautschuk gewählt. Die Kautschukstückchen wurden wieder durch gelindes Erwärmen getrocknet und an die Stelle gebracht, die früher die Jodkaliumkrystalle einnahmen. Auch in diesem Falle zeigte der desozonisierte Sauerstoff elektrisches Leitvermögen, obgleich in geringerem Maasse als bei der Zerstörung durch Jodkalium.

Die geringere Leitfähigkeit rührt zweifellos daher, dass Kautschuk ein schlechterer Desozonisator ist als Jodkalium. Die letzte Kolumne der folgenden Tabelle scheint diese Vermutung zu bestätigen. Denn wenn das Ozon langsamer zwischen den Kautschukstückchen durchstreicht, tritt grössere Leitfähigkeit ein, da dann relativ mehr Ozon zerstört wird und dadurch das Gasgemisch einen erhöhten Prozentgehalt an Jonen erlangt.

Tabelle IV.

Zeit	Luft durchgeleitet $CaCl_2$	Ozon durchgeleitet $CaCl_2$	Ozon durchgeleitet $CaCl_2$ &	Ozon durchgeleitet Kautschuk	Ozonstrom verlangs.	
Anfangsladung	2000	2000	2000	2000	2000	Volt
Sp. nach 30 Sek.	1950	1950	1950	1950	1920	„
„ 60 „	1900	1900	1900	1900	1850	„
„ 90 „	1870	1860	1860	1860	1780	„
„ 120 „	1830	1820	1810	1810	1730	„
„ 150 „	1800	1790	1780	1780	1680	„
„ 180 „	1770	1770	1740	1750	1630	„
„ 210 „	1740	1740	1720	1720	1580	„
„ 240 „	1720	1720	1690	1690	1530	„
„ 270 „	1700	1700	1670	1670	1480	„
„ 300 „	1680	1680	1640	1640	1430	„
Spannungsverl. i. 5 Min.	320	320	360	360	570	Volt
Mehrverlust als in Luft	0	0	40	40	250	Volt

3. Kondensierende Wirkung von frisch bereitetem und von zerfallendem Ozon.

Die kondensierende Wirkung ist im wesentlichen bereits von R. v. Helmholtz und F. Richarz[1]) vermittels der Dampfstrahlmethode nachgewiesen. Die Färbung des Dampfstrahls, welche vermehrte Kondensation anzeigt, trat in allen Fällen ein, in denen elektrisches Leitvermögen nachgewiesen werden konnte.

Frisch ozonisierter Sauerstoff zeigte sich immer aktiv, wenn er von der Ozonröhre direkt in den Dampfstrahl gelangte. Wurde er längere Zeit in einer Woulff'schen Flasche aufbewahrt, so konnte keine Kondensationswirkung mehr bemerkt werden.

1) R. v. Helmholtz und F. Richarz. Wied. Ann. 40. S. 161. 1890.

Ebenso verlor er seine Wirksamkeit, wenn er, zwar frisch ozonisiert, aber erst nach Passieren einer mit Asbest oder Chlorcalcium gefüllten Röhre in den Dampfstrahl gelangte. War nur wenig Asbest in der Röhre, so konnte hin und wieder ein kurzes „Aufzucken" des Dampfstrahls bemerkt werden.

Die denkbar stärkste Wirkung trat dagegen ein, wenn ein Teil des Chlorcalciums durch Jodkalium ersetzt wurde. Vertrat fein zerschnittener Kautschuk die Stelle des Jodkalium, so war die Wirkung weniger stark.

Wurde frisch bereitetes Ozon durch die Woulff'sche Flasche und eine ca. 150 cm lange Glasröhre geleitet, so wurde schon dadurch seine Wirksamkeit vernichtet. Dieselbe trat sofort wieder ein, wenn ein Jodkaliumkrystall in die Glasröhre gebracht wurde, und zwar war sie bedeutend stärker, wenn der Krystall an dem Ende der Röhre lag, das dem Dampfstrahl zugekehrt war, als wenn er an das entgegengesetzte Ende der Röhre gebracht wurde. Dies ist leicht erklärlich durch die Annahme, dass die Kondensation wirklich von Jonen hervorgerufen wird, und nicht etwa von Staubteilchen oder dem freigewordenen Jod. Denn auf dem 150 cm langen Weg können sich bereits eine grosse Anzahl Jonen wieder molisiert haben, sodass dadurch die Wirkung geringer wird. Eine Abnahme derselben wäre dagegen schwer erklärlich, wenn Staub oder das Jod die Kondensation verursachten.

Ebenso trat das Dampfstrahlphänomen ein, wenn das Ozon erwärmt wurde. Doch war die Wirkung nur schwach und nahm bei erhöhter Temperatur nur wenig zu. Es ist dies leicht einzusehen. Obgleich nämlich bei stärkerer Erwärmung die Anzahl der Jonen zunimmt, wodurch eine vermehrte Kondensation bedingt wäre, so

wird dafür aber auch der Dampf infolge der erhöhten Temperatur weiter von seinem Sättigungspunkt entfernt, und dadurch seine Kondensation erschwert.

Beide Erscheinungen, Kondensation des Dampfstrahls und das Eintreten elektrischer Leitfähigkeit bei Bildung und Zerstörung des Ozons, verlaufen demnach bis zu einem gewissen Grade einander parallel. Doch sei hervorgehoben, dass, wie ein Vergleich mit den folgenden Versuchen ergab, die infolge der Zerstörung von Ozon durch Jodkalium entstandene Kondensationsfähigkeit bedeutend grösser war, als nach der geringen elektrischen Leitfähigkeit zu erwarten gewesen wäre.

Diese Verschiedenheit im Wirkungsgrad rührt höchst wahrscheinlich daher, dass nicht nur die beim Zerfall des Ozons entstehenden Jonen auf den Dampfstrahl einwirken, sondern dass auch der nascierende Sauerstoff direkt mit der Substanz des Dampfstrahls eine chemische Verbindung eingeht, z. B. Wasserstoffsuperoxyd bildet. Es wäre dies dann ein analoger Vorgang, wie er bei der Einwirkung der Dämpfe rauchender Salpetersäure beobachtet wurde. Vgl. S. 46.

II. Untersuchung von Acetondämpfen.

1. Nachweis elektrischer Leitfähigkeit.

Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wurde die folgende Versuchsanordnung getroffen.

Eine Flasche von ca. $^1/_2$ L Inhalt wurde teilweise mit Aceton gefüllt und durch einen doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung

führte eine rechtwinklig gebogene Glasröhre a, die bei einigen Versuchen in das Aceton hinein, bei anderen aber nur bis oberhalb des Acetons reichte. Die andere Öffnung war mit einer ähnlichen Röhre b versehen, die aber gerade nur durch den Stopfen führte.

Durch die Röhre a wurde trockene Luft, die 3 U-förmige Chlorcalciumröhren passiert hatte, eingeleitet, und dadurch Acetondämpfe durch die Röhre b aus der Flasche getrieben. Zum Trocknen derselben, und um eventuell mitgerissene Flüssigkeitsteilchen zurückzuhalten, wurden sie abermals durch 3 mit granuliertem Chlorcalcium gefüllte U-Röhren geleitet. Bevor die Dämpfe aus der letzten dieser Röhren ausströmten, mussten sie mehrere Wattepfropfen durchdringen. Dadurch wurde verhindert, dass feste Chlorcalciumteilchen in den Indikator gelangten.

Die Versuche wurden wieder in der Weise ausgeführt, dass zuerst getrocknete Luft durch den Indikator geleitet, und der Spannungsverlust des Elektrometers während 5 Minuten beobachtet wurde. Alsdann wurde das Elektrometer wieder auf dasselbe Potential geladen und trockene Acetondämpfe durch den Indikator geleitet.

Das Elektrometer zeigte beim Durchleiten trockener Luft in 5 Minuten einen Spannungsverlust von 2000 Volt auf 1780 Volt. Beim Durchleiten von Aceton trat ausserordentlich grosse Leitfähigkeit ein, und zwar fiel die Spannung von 2000 Volt

in 5 Sekunden auf 1500 Volt
„ 10 „ „ 900 „
„ 15 „ „ 400 „

Um sicher zu sein, dass nicht etwa durch mitgerissene Flüssigkeit die Isolation im Innern des Indikators vernichtet, und dadurch der Spannungsverlust

bedingt werde, wurde die Acetonflasche durch eine analoge, mit Wasser gefüllte Flasche ersetzt und Luft durch dieselbe geleitet. Gelangte diese nach Passieren der Trockenröhren in den Indikator, so fiel die Spannung nicht rascher als dies der Fall war, wenn Luft, die nicht durch Wasser geperlt war, durch die Trockenröhre und den Indikator geleitet wurde. Also ein sicherer Beweis dafür, dass die Zahl der Chlorcalciumröhren hinreichend war, die Luft vollkommen zu trocknen.

Die Leitfähigkeit wurde geringer, wenn die Röhre a aus der Acetonflüssigkeit gezogen wurde, die Luft also nur über dem Aceton hinstrich.

Tabelle V.

Zeit	Trockne Luft durchgeleitet	Acetondämpfe durchgeleitet		Trockne Luft durchgeleitet
		a-Rohr aus d. Flüssigk.	a-Rohr in d. Flüssigk.	
Anfangsspannung	2000	2000	2000	2000
Spannung nach 30 Sek.	1980	1300	nach 5 Sek.	1970
„ „ 60 „	1960	900	1500	1950
„ „ 90 „	1940	700	nach 10 Sek.	1930
„ „ 120 „	1920	520	900	1910
„ „ 150 „	1900	380	nach 15 Sek.	1890
„ „ 180 „	1890	300		1870
„ „ 210 „	1880	270	400	1850
„ „ 240 „	1860	240		1830
„ „ 270 „	1850	210		1810
„ „ 300 „	1840	200		1790
Spannungsverl. in 5 Min.	160	1800		210

Es tritt demnach schon ganz enorme Leitfähigkeit ein, wenn sich die Luft nur mit Acetondämpfen vermischt. Dadurch wird bewiesen, dass die Leitfähigkeit nicht durch mitgerissene Flüssigkeitsteilchen verursacht wird. *In welcher Weise die Leitfähigkeit der Acetondämpfe zu erklären ist, soll durch weitere Versuche aufgeklärt werden.*

2. Abnahme der Leitfähigkeit bei Berührung der Acetondämpfe mit Schwefelsäure.

Werden die Dämpfe von Aceton zum Trocknen durch Schwefelsäure geleitet, so wird die Leitfähigkeit derselben fast vollkommen vernichtet.

Um näheren Aufschluss über die Wirkung der Schwefelsäure zu erhalten, wurden die folgenden Versuche angestellt:

Eine zweite, der ersten ganz analog eingerichtete Flasche wurde teilweise mit Schwefelsäure gefüllt. Die längere Röhre derselben war mit b der Acetonflasche verbunden und konnte in dem Stopfen verschoben werden, sodass ihre Mündung je nach Bedarf in die Schwefelsäure eintauchte oder nicht.

Die folgende Tabelle gibt Aufschluss über die gefundenen Resultate. Die erste Kolumne gibt wieder

Tabelle VI.

I	II	III	IV	V	VI
Zeit	Spannung in Volt				
Spannung bei Beginn	2000	2000	2000	2000	2000
„ nach 30 Sek.	1980	1960	1780	1900	1970
„ „ 60 „	1960	1940	1520	1780	1930
„ „ 90 „	1940	1920	1280	1690	1950
„ „ 120 „	1920	1890	1140	1610	1910
„ „ 150 „	1900	1870	1020	1530	1890
„ „ 180 „	1890	1850	830	1470	1880
„ „ 210 „	1880	1820	650	1390	1860
„ „ 240 „	1860	1790	450	1300	1840
„ „ 270 „	1850	1770	380	1240	1820
„ „ 300 „	1840	1760	300	1190	1810
Spannungsverl. n. 5 Min.	160	240	1700	810	190
Mehrverlust als in Luft	0	80	1540	650	30

die Beobachtungszeit an. In den folgenden stehen die Spannungsverluste während derselben, und zwar gibt die II. Kolumne den Spannungsverlust an, wenn trockene Luft durch den Indikator geleitet wird, die III., wenn die Luft durch das Aceton und die Schwefelsäure geht, die IV., wenn die Luft durch das Aceton perlt, aber nur über der Schwefelsäure hinstreicht, die V., wenn die Luft über beide Flüssigkeiten hinstreicht, und die VI. Kolumne endlich gibt den Spannungsverlust an, wenn die Luft über dem Aceton hinstreicht und dann durch die Schwefelsäure perlt.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Leitfähigkeit der Acetondämpfe schon bedeutend geringer wird, wenn sich dieselben nur mit den Dämpfen der Schwefelsäure vermischen. Sie verlieren ihre Leitfähigkeit fast vollständig, wenn sie durch die Schwefelsäure geleitet werden.

Die Vernichtung der Leitfähigkeit beim Durchstreichen der Acetondämpfe durch Schwefelsäure ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass durch Einwirkung derselben das Aceton höchst wahrscheinlich unter Wasserabspaltung in Mesitylen [1]) übergeht.

3. Kondensationswirkung der Acetondämpfe.

Ganz analog wie das elektrische Leitungsvermögen der Acetondämpfe verhält sich ihre Wirkung auf den Dampfstrahl. Um beide Erscheinungen gut mit einander vergleichen zu können, wurde genau dieselbe Versuchsanordnung beibehalten, wie sie zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit getroffen worden war. Die einzige Abänderung bestand darin, dass die Dämpfe

1) Holleman, Lehrbuch der org. Chemie. S. 299.

nach Durchströmung der Chlorcalciumröhren statt in den Indikator, direkt in den Dampfstrahl geleitet wurden.

Wurde die Luft durch das Aceton geleitet, so trat sehr starke Kondensation des Dampfstrahls ein. Etwas geringere Wirkung zeigte sich, wenn die Luft nur über das Aceton hinstrich. Vermischten sich die Dämpfe des Acetons mit denen der Schwefelsäure, so wurde die Wirkung bedeutend geschwächt, und perlten endlich die Acetondämpfe durch die Schwefelsäure, so konnte nur dann eine schwache Wirkung beobachtet werden, wenn die Luft mit grosser Heftigkeit durch das Aceton und durch die Schwefelsäure geblasen wurde.

Bei den Dämpfen des Acetons verlaufen demnach elektrische Leitfähigkeit und Dampfstrahlsphänomen vollkommen parallel. Dieselbe Ursache, welche jene verringert, schwächt auch die Kondensationswirkung.

III. Untersuchung der Dämpfe von Äthyl-Äther.

1. Nachweis elektrischer Leitfähigkeit.

Die Versuchsanordnung war genau dieselbe wie bei der Untersuchung von Aceton, nur wurde die Acetonflasche durch eine analog eingerichtete, teilweise mit Äthyl-Äther gefüllte Flasche ersetzt.

Um das Wesentliche der Resultate vorwegzunehmen: Äthylätherdämpfe zeigen Leitfähigkeit. Sie zeigen auch Dampfstrahlphänomen.[1]) Da Staub und andere Ursachen ausgeschlossen sind, so ist es höchst wahrscheinlich, dass in diesem Falle das „Agens“, das die Kondensation auslöst, identisch ist mit den Jonen,

1) R. v. Helmholtz und F. Richarz, a. a. O. S. 168.

durch welche die Elektrizitätsleitung vermittelt wird. Die Jonen entstehen wahrscheinlich infolge der spontanen Oxydation des Ätherdampfes in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft. Die Berechtigung dieser Annahme liesse sich dadurch prüfen, dass man ein Gas, das nicht auf Äther chemisch einwirkt, statt der Luft durch Äther leitete. Bliebe dann die Leitfähigkeit aus, so wäre das ein Beweis für die Richtigkeit obiger Erklärung. Diese und andere Kontrolversuche sind bereits in Angriff genommen und sollen ausdrücklich einer weiteren Veröffentlichung vorbehalten bleiben.

Bei Beginn einer Versuchsreihe zeigte sich immer verhältnismässig grosse Leitfähigkeit; doch nahm dieselbe bei Fortsetzung der Versuchsreihe allmählich ab und zwar in ziemlich regelmässiger Weise. Zu Anfang konnte dieses merkwürdige Verhalten nicht erklärt werden, und ich glaubte, das Resultat sei durch irgend einen Versuchsfehler beeinflusst.

Eingehendere Untersuchungen ergaben jedoch, dass in der That die Dämpfe frischen Äthers ein grösseres Leitungsvermögen besitzen, als wenn längere Zeit Luft durch denselben geleitet worden war.

Um eine Vorstellung zu gewinnen, in welcher Weise die Leitfähigkeit des Ätherdampfes abnimmt, wenn längere Zeit Luft durch den Äther geleitet wird, wurde die in der folgenden Tabelle angegebene Versuchsreihe ausgeführt. (Siehe Tabelle VII auf folgender Seite.)

Je länger demnach die Luft durch den Äther geleitet wird, desto geringer wird die elektrische Leitfähigkeit; doch ist die Abnahme derselben anfangs grösser als wenn schon längere Zeit Luft durch den Äther geleitet worden war, sodass es scheint, als ob

Tabelle VII.

Zeit	Luft durchgel.	Ätherdämpfe durchgeleitet					
		Dämpfe von frischem Äther durchgeleitet	Dämpfe von Äther, durch den Luft geleitet war während				Frischer Äther zugegossen
			10 bis 15 Min.	20 bis 25 Min.	33 bis 38 Min.	45 bis 50 Min.	
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Sp. bei Beginn	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
„ nach 30 Sek.	1970	1900	1900	1920	1930	1940	1900
„ „ 60 „	1950	1820	1820	1850	1880	1890	1820
„ „ 90 „	1930	1760	1760	1780	1820	1830	1760
„ „ 120 „	1910	1700	1700	1730	1780	1790	1690
„ „ 150 „	1890	1640	1640	1680	1740	1750	1630
„ „ 180 „	1880	1580	1580	1640	1700	1710	1570
„ „ 210 „	1860	1520	1540	1600	1670	1680	1510
„ „ 240 „	1840	1460	1490	1560	1630	1640	1460
„ „ 270 „	1820	1400	1440	1510	1590	1610	1400
„ „ 300 „	1810	1350	1390	1470	1560	1580	1350
Sp.-Verl. in 5 Min.	190	650	610	530	440	420	650
Mehrverlust als in Luft	0	460	420	340	250	230	460

die elektrische Leitfähigkeit einem konstanten Grenzwert zustrebte. (Vgl. Kolumne VI und VII vorstehender Tabelle.)

Man wäre vielleicht anzunehmen geneigt, die grosse Zunahme der Leitfähigkeit, die, wie aus Kolumne VIII der Tabelle ersichtlich ist, beim Zugiessen frischen Äthers eintritt, rühre von der Feuchtigkeit her, die beim Nachfüllen des Äthers mit in die Flasche eingedrungen ist. Diese Vermutung wird jedoch sehr unwahrscheinlich, wenn man bedenkt, dass zwischen der Ätherflasche und dem Indikator drei Chlorcalciumröhren eingeschaltet waren, wodurch sicher die geringen Spuren Feuchtigkeit zurückgehalten wurden.

Um jedoch sicher zu sein, wurde auch hierauf die

Probe gemacht, indem die Ätherflasche 1 Minute geöffnet, aber kein frischer Äther zugegossen wurde. In diesem Falle trat keine vermehrte Leitfähigkeit ein. (Vgl. Kolumne V und VI der folgenden Tabelle.)

Da infolge der starken Verdunstung die Äthermenge rasch abnahm, die eingeleitete Luft daher eine allmählich immer niedriger werdende Äthersäule zu durchdringen hatte, lag der Gedanke nahe, die Abnahme der Leitfähigkeit sei vielleicht diesem Umstande zuzuschreiben.

Um dies zu entscheiden, wurden die folgenden Versuche angestellt, indem die Mündung der Röhre, die zum Einleiten der Luft diente, verschieden tief in den Äther getaucht wurde.

Es ergab sich, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist, dass die Höhe der durchperlten Äthersäule allerdings etwas Einfluss auf die Leitfähigkeit hat, indem dieselbe etwas abnimmt, wenn die Äthersäule niedriger wird; doch ist die Abnahme sehr minimal.

Tabelle VIII.

	Ätherdämpfe durch den Indikator geleitet; Mündung der a-Röhre:					
	1/2 cm über d. Äther	in Berührung mit der Oberfl.	1 cm im Äther	4 cm im Äther	Flasche 1 Min. geöffnet	Äther neu zugegossen
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Anfangsladung	2000	2000	2000	2000	2000	2000
Spannung nach 30 Sek.	1970	1960	1930	.	.	.
„ „ 60 „	1940	1920	1880	.	.	.
„ „ 90 „	1910	1880	1820	.	.	.
„ „ 120 „	1880	1850	1780	.	.	.
„ „ 150 „	1850	1820	1750	.	.	.
„ „ 180 „	1810	1790	1720	.	.	.
„ „ 210 „	1790	1770	1700	.	.	.
„ „ 240 „	1770	1750	1680	.	.	.
„ „ 270 „	1750	1730	1660	.	.	.
„ „ 300 „	1730	1710	1650	1630	1630	1250
Spannungsverl. in 5 Min.	270	290	350	370	370	750

2. Erklärung der Abnahme der Leitfähigkeit bei längerem Durchleiten von Luft durch Äther.

Zur Erklärung dieses Verhaltens sei folgendes bemerkt. Bei den Versuchen wurde gewöhnlicher käuflicher Äther benutzt. Da dieser hygroskopisch ist, enthält er immer etwas Wasser. Dies war auch bei dem von mir benutzten Äther der Fall. Sein specifisches Gewicht betrug bei 15° 0,735, während das des reinen Äthers bei dieser Temperatur nur 0,720 beträgt. Beim Fortschritt der Ätherverdunstung wird nun der Wassergehalt immer grösser. Nachdem z. B. während einer Stunde Luft durch den Äther geleitet worden war, war sein specifisches Gewicht auf 0,765 angewachsen. Da die Dampfspannung des Äthers dadurch herabgesetzt wird, wird dementsprechend die Verdunstung des Äthers geringer, und so erklärt sich dann die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit.

3. Verhalten der Ätherdämpfe beim Trocknen derselben durch Schwefelsäure.

Wurden die Ätherdämpfe analog dem mit Acetondämpfen angestellten Versuche vor Passieren der Chlorcalciumröhren durch Schwefelsäure geleitet, so nahm auch hier die Leitfähigkeit etwas ab, aber lange nicht in dem Maasse, wie dies beim Aceton der Fall ist.

Die folgende Tabelle veranschaulicht die gefundenen Resultate.

Dass vor Beginn des Versuches etwas bessere Isolation vorhanden war, als direkt nach demselben, ist leicht erklärlich, da in letzterem Falle noch Ätherdampf in dem Indikator und den Chlorcalciumröhren vorhanden war.

Tabelle IX.

Zeit	Luft durch H_2SO_4 u. $CaCl_2$ geleitet	Ätherdampf durch H_2SO_4 u. $CaCl_2$ geleitet	Ätherdampf über H_2SO_4 u. $CaCl_2$ geleitet	Luft durch H_2SO_4 u. $CaCl_2$ geleitet
I.	II.	III.	IV.	V.
Anfangsladung	2000	2000	2000	2000
Spannung nach 30 Sek.	1980	1950	1940	:
„ „ 60 „	1970	1900	1890	.
„ „ 90 „	1950	1860	1830	.
„ „ 120 „	1930	1820	1780	.
„ „ 150 „	1910	1780	1740	.
„ „ 180 „	1890	1770	1700	.
„ „ 210 „	1880	1730	1670	.
„ „ 240 „	1860	1710	1640	.
„ „ 270 „	1850	1690	1620	.
„ „ 300 „	1840	1680	1590	1820
Spannungsverl. in 5 Min.	160	320	410	180

Die Kolumnen III und IV dieser Tabelle können mit denselben Kolumnen der Tabelle VII verglichen werden, da in beiden Fällen frischer Äther benutzt wurde. Allerdings muss dabei noch berücksichtigt werden, dass bei beiden Versuchsreihen die Isolation infolge des wechselnden Feuchtigkeitsgehaltes der Luft verschieden gut war.

Es sei noch bemerkt, dass bei Aceton wie auch bei Äther die Entladung des Elektrometers fast momentan erfolgte, wenn die Dämpfe aus den Flaschen direkt in den Indikator geleitet wurden. In diesem Falle ist jedoch der Einfluss von Feuchtigkeit nicht ausgeschlossen. Schon die geringsten Spuren Feuchtigkeit, die sich eventuell an der Wandung des Kautschukschlauches vorfinden konnten, wären imstande, die Entladung derart zu beschleunigen.

4. Kondensierende Wirkung der Ätherdämpfe.

Bei der Einwirkung der Ätherdämpfe auf den Dampfstrahl konnte ganz analog wie bei der elektrischen Leitfähigkeit eine allmähliche Abnahme in der Intensität der Wirkung konstatiert werden. Der Unterschied der Wirkung war sehr gut erkennbar, wenn man unmittelbar hintereinander einmal die Luft durch frischen Äther, und dann durch Äther, der schon längere Zeit benutzt worden war, leitete und auf den Dampfstrahl wirken liess. Im ersten Fall nahm derselbe eine dichte, weisse Farbe an, im zweiten zeigte er eine etwas rötliche Tönung.

Wird die Röhre a aus dem Äther gezogen, sodass die Luft nur über denselben hinstreicht, so bleibt die Dampfstrahlwirkung ca. 30 Sek. unverändert, und dann tritt eine merkbare Abnahme der Wirkung ein. Diese Zeit wird mit der übereinstimmen, die nötig ist, um den an der Röhre hängengebliebenen Äther zum Verdunsten zu bringen.

Dagegen konnte bei der starken Kondensation kein Unterschied bemerkt werden, wenn die Röhre a mehr oder weniger tief in den Äther eintauchte.

Mischen sich die Ätherdämpfe mit denen von Schwefelsäure, so wird der Einfluss auf den Dampfstrahl etwas geringer; und wenn die Ätherdämpfe durch die Schwefelsäure perlen, ist noch eine weitere Abnahme der Kondensation zu bemerken. Doch ist die Abnahme der Wirkung in beiden Fällen bei weitem nicht so stark, wie dies beim Aceton der Fall war. Eine nochmalige Wiederholung der Versuche mit Acetondämpfen und Vergleichung beider Wirkungen zeigte sehr deutlich, dass die Wirkung der Acetondämpfe durch das Passieren von Schwefelsäure bedeutend mehr geschwächt wurde als die der Ätherdämpfe.

Dieses Resultat stimmt gut mit der bei Untersuchung der Elektrizitätsleitung gemachten Beobachtung überein, indem auch die Leitfähigkeit der Acetondämpfe durch die Schwefelsäure nahezu vernichtet, während die der Ätherdämpfe nur mässig verringert wird. Wir haben demnach auch hier eine vollkommene Analogie zwischen beiden Erscheinungen.

IV. Untersuchung von Flammengasen.

1. Elektrische Leitfähigkeit derselben.

Die elektrische Leitfähigkeit der Flammengase wurde zwar schon u. a. von W. Giese[1]) und ihre Wirkung auf den Dampfstrahl von R. v. Helmholtz[2]) nachgewiesen.

Es könnte demnach überflüssig erscheinen, sich nochmals damit zu beschäftigen. Wenn dies dennoch der Fall war, so geschah es nur in der Absicht, zu konstatieren, ob auch hier, wie dies bei den vorhergehenden Versuchen der Fall ist, beide Phänomene einander parallel verlaufen, d. h. ob unter gleichen Versuchsbedingungen Leitfähigkeit und Kondensation einträte, und ob beide Erscheinungen durch gleiche Ursachen zum Verschwinden gebracht würden.

Die Versuchsanordnung war kurz folgende.

Ein grosser Glasballon von 15 L Inhalt war mit einem dreifach durchbohrten Korkstopfen verschlossen. Durch die mittlere Öffnung führte eine enge, unten U-förmig gebogene Glasröhre, die in eine feine Spitze ausgezogen war. Durch dieselbe wurde Leuchtgas ge-

1) W. Giese, Wied. Ann. 17, S. 1. 1882.
2) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. 32, S. 7, 1887.

leitet und an der Ausströmungsspitze angezündet. Eine zweite Röhre, die den Stopfen eben durchdrang, diente zum Fortführen der Verbrennungsgase. Durch eine dritte Röhre, die bis zum Boden der Flasche reichte, wurde Luft eingeleitet, um den verbrannten Sauerstoff zu ersetzen, und gleichzeitig den Abzug der Flammengase zu beschleunigen. Die Luft durfte jedoch nur ganz langsam zugeleitet werden, da sonst die Flamme infolge des Luftstromes zu leicht erlosch.

Wurden die Flammengase von dem Glasballon direkt in den Indikator geleitet, so fand eine momentane Entladung statt, obgleich der Glasballon vorher vollkommen getrocknet, und beim Durchleiten getrockneter Luft oder getrockneten Leuchtgases durch den Glasballon vor Anzündung der Flamme gute Isolation vorhanden war.

Die starke Leitfähigkeit, die sich beim Verbrennen des Leuchtgases gezeigt hat, kann jedoch bei dieser Versuchsanordnung nicht ausschliesslich der Gegenwart von Jonen zugeschrieben werden, die sich bei der Verbrennung gebildet haben. Denn bei der Verbrennung von Leuchtgas entsteht auch Wasser, und dies wird mit die Hauptursache der raschen Entladung gewesen sein.

In der That ergibt sich eine bedeutend geringere Leitfähigkeit, wenn die Flammengase zum Trocknen durch Chlorcalcium geleitet werden. Doch wird durch das Chlorcalcium nicht nur die Feuchtigkeit zurückgehalten, sondern auch infolge der Filterwirkung die Molisierung der Jonen begünstigt, sodass die Entladung aus doppelter Ursache langsamer erfolgt.

Wie gross die Anzahl der Jonen ist, die sich infolge der Filterwirkung wieder vereinigen, geht daraus hervor, dass die Leitfähigkeit der Flammengase ver-

schwindet, wenn sie durch mehrere Chlorcalciumröhren geleitet werden. Werden die Flammengase dagegen durch mehrere mit Asbest gefüllte Röhren geleitet, so erfolgt trotzdem die Entladung des Elektrometers fast momentan. Es ist dies selbstverständlich, da durch die Filterwirkung der Asbestpfropfen wohl die Jonen molisiert werden, nicht aber die Feuchtigkeit zurückgehalten wird, sodass die Entladung in diesem Falle durch Vernichtung der Isolation zustande kommt. Um nach einem solchen Versuch wieder die ursprüngliche Isolation zu erhalten, musste stundenlang trockene Luft durch den Indikator geleitet werden.

Bei dem in der folgenden Tabelle mitgeteilten Versuche war zwischen Glasballon und Indikator nur eine Chlorcalciumröhre eingeschaltet, und zwar war dieselbe nur lose mit Chlorcalcium gefüllt.

Tabelle X.

	Spannung in Volt		
I.	II.	III.	IV.
Anfangspotent.	2000	2000	2000
Spannung nach 30 Sek.	1950	1780	1780
„ 60 „	1900	1640	1640
„ 90 „	1850	1480	1490
„ 120 „	1800	1360	1370
„ 150 „	1770	1230	1250
„ 180 „	1740	1150	1170
„ 210 „	1710	1060	1080
„ 240 „	1680	990	1000
„ 270 „	1650	920	930
„ 300 „	1620	870	880
Spannungsverl. in 5 Min.	380	1130	1120
Mehrverlust als in Luft	0	750	740

Die erste Kolumne gibt wieder die Beobachtungszeit an, die zweite den Spannungsverlust, wenn Luft durch den Glasballon, die Chlorcalciumröhre und den

Indikator geleitet wurde, ohne dass die Flamme brannte. In der dritten und vierten Kolumne endlich steht der Spannungsverlust, wenn das Gas angezündet worden war.

2. Dampfstrahlwirkung der Flammengase.

Gelangten die Flammengase aus dem Glasballon direkt in den Dampfstrahl, so zeigte derselbe sehr starke Kondensation an. Dieselbe wurde beim Erlöschen der Flamme fast momentan bedeutend geringer, war aber noch längere Zeit darnach bemerkbar. Die plötzliche Abnahme der Wirkung beim Erlöschen der Flamme kann durch die Annahme, die Kondensation werde durch feste, bei der Verbrennung gebildete Teilchen bewirkt, nicht erklärt werden, wohl aber, wenn man annimmt, dass die Kondensation durch die entstandenen Jonen verursacht wird.

Werden die Flammengase durch Schwefelsäure oder durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre geleitet, so wird ihre Wirkung bedeutend geringer, ist aber immerhin noch wahrnehmbar. Auch eine mit Asbest lose gefüllte Röhre schwächt das Kondensationsvermögen der Flammengase ganz beträchtlich, und wenn die Asbestpfropfen dicht sind, wird die Wirkung auf den Dampfstrahl vollkommen aufgehoben.

Also auch hier verlaufen beide Erscheinungen, Kondensation von Dämpfen und Elektrizitätsentladung, vollkommen parallel, wenn man den störenden Einfluss der Feuchtigkeit eliminiert.

V. Untersuchung von frisch bereitetem Chlor und Wasserstoff.

J. S. Townsend[1]) fand, dass bei der Einwirkung von Salzsäure auf Braunstein das freigewordene Chlor stark positiv geladen war. Ebenso zeigte Wasserstoff, der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Zink erzeugt wurde, positive Ladung. Dieselbe blieb erhalten, wenn die Gase durch mehrere Pfropfen zusammengepresster Glaswolle geleitet wurden, sie haftete demnach nicht an den eventuell mitgerissenen Flüssigkeitsteilchen, sondern musste von den Jonen herrühren, die infolge des chemischen Prozesses entstanden waren.

Die Dampfstrahlwirkung von frisch bereitetem Chlor wurde bereits im Jahre 1890 von R. v. Helmholtz und F. Richarz[2]) nachgewiesen. Der Versuch wurde von mir wiederholt und folgende Anordnung getroffen:

In einem kleinen Glaskolben wurde fein gepulverter Braunstein mit Salzsäure übergossen und erhitzt. Der Glaskolben war mit einem doppelt durchbohrten Korkstopfen verschlossen, sodass das entwickelte Chlor mit einem Kautschukgebläse in den Dampfstrahl geblasen werden konnte. In einem analog eingerichteten Kolben wurde durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Zink Wasserstoff entwickelt.

Das Chlor, wie auch der Wasserstoff zeigten einen deutlich wahrnehmbaren Einfluss auf den Dampfstrahl und derselbe blieb, genau wie die elektrische Leitfähigkeit, auch dann noch bestehen, wenn beide Gase durch eine mit Watte gefüllte Röhre geleitet wurden.

---

1) J. S. Townsend, Proc. of. Cambridge Phil. Soc. 9, S. 244. 1897.

2) R. v. Helmholtz und F. Richarz, a. a. O. S. 166. 1890.

VI. Untersuchung der Dämpfe rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure.

R. v. Helmholtz und F. Richarz[1]) haben beobachtet, dass die Dämpfe rauchender Salpetersäure ausserordentlich starke Kondensation des Dampfstrahls verursachen. Sie schrieben diese Wirkung dem Zerfall des stets in den Dämpfen rauchender Salpetersäure vorhandenen Stickstofftetroxyd N_2O_4 in Stickstoffdioxyd NO_2 zu.

Wenn diese Vermutung richtig war, hätte wahrscheinlich infolge dieses Zerfalles Jonisierung eintreten müssen.

Um dies zu untersuchen, wurden die durch Chlorcalcium getrockneten Dämpfe der Salpetersäure durch den Indikator geleitet und der Spannungsverlust des Elektrometers beobachtet. Eine Reihe von Versuchen ergab übereinstimmend, dass die Elektrizitätszerstreuung in Salpetersäuredämpfen nicht grösser war als in trockener Luft.

Die Dampfstrahlwirkung wird demnach in diesem Falle nicht durch Jonen veranlasst sein. Man muss vielmehr annehmen, dass die Salpetersäuredämpfe auf die Substanz des Dampfstrahls chemisch einwirken und mit derselben Verbindungen eingehen, die sich leichter kondensieren als die reine Substanz des Dampfstrahls. Möglicherweise verbindet sich das in den Dämpfen vorhandene Salpetersäureanhydrid N_2O_5 mit dem Wasser des Dampfstrahls zu Salpetersäure.

Eine analoge Erklärung bietet sich ganz von selbst dar für das Verhalten konzentrierter Schwefelsäure. Auch hier zeigen die Dämpfe starke Kondensationswirkung,

---

1) R. v. Helmholtz und F. Richarz, a. a. O. S. 168.

aber, wie ich durch mehrere Versuche ermittelt habe, keine elektrische Leitfähigkeit. Die Dampfstrahlwirkung ist in diesem Falle wohl hauptsächlich der hygroskopischen Eigenschaft der Schwefelsäure zuzuschreiben.

VII. Untersuchung von Wasserstoffsuperoxyd, das durch konzentrierte Schwefelsäure zersetzt wurde.

Bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure an sehr kleinen Elektroden hatten R. v. Helmholtz und F. Richarz[1]) gefunden, dass die entwickelten Gase den Dampfstrahl beeinflussen unter den Verhältnissen, unter denen Wasserstoffsuperoxyd entsteht und die von Herrn Richarz[2]) näher beschrieben wurden. Es wird nämlich durch die elektrolytisch primär entstehende Überschwefelsäure während der Elektrolyse sekundär Wasserstoffsuperoxyd gebildet, wobei anscheinend aktiver Sauerstoff frei wird. Die Dampfstrahlwirkung konnte demnach möglicherweise von diesem aktiven Sauerstoff herrühren. Wenn dies wirklich der Fall war, so hätte wahrscheinlich auch elektrische Leitfähigkeit auftreten müssen. Von einer Untersuchung der Leitfähigkeit elektrolytischer Gase wurde jedoch abgesehen, da dieselbe leicht zu unsicheren Resultaten führt. Denn da die entwickelten Gase in sehr kleinen Blasen durch die Flüssigkeit perlen, können sie dadurch, auch wenn sie vorher vollkommen unelektrisch waren, elektrische Ladung annehmen, wie zuerst von W. Thomson[3]) nachgewiesen wurde.

1) R. v. Helmholtz und F. Richarz, a. a. O. S. 201.

2) F. Richarz, Wied. Ann. 24, S. 183. 1885. 31, S. 912. 1887. Chem. Ber. 21, S. 1669. 1888.

3) W. Thomson. (Lord Kelvin), Nature, April 1895.

Es wurde daher nur untersucht, ob sich bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Wasserstoffsuperoxyd Dampfstrahlphänomen und elektrische Leitfähigkeit zeige, da bei diesem Prozess eine analoge Aktivierung eintritt wie bei dem obigen Vorgang.

Wasserstoffsuperoxyd allein wirkt nicht auf den Dampfstrahl, wie auch schon R. v. Helmholtz und F. Richarz[1]) nachwiesen. Auch das konzentriertere 30 % Superoxyd ist ohne Einfluss. Wird tropfenweise Schwefelsäure zugegeben, so tritt allmählich schwache Kondensation ein, doch ist diese nicht stärker als wenn dieselbe Menge Wasser mit Schwefelsäure gemischt wird.

Die Wirkung rührt demnach nicht von dem freiwerdenden Sauerstoff her, sondern von der Schwefelsäure.

Ebenso war keine Spur elektrischer Leitfähigkeit nachzuweisen. Es lag die Vermutung nahe, die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Wasserstoffsuperoxyd eventuell entstehenden Jonen seien an Zahl so gering, dass nur durch Anreicherung derselben Leitfähigkeit nachweisbar sei. Daher wurde eine kleine Porzellanschale, in der sich ein Gemisch von Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd befand, in das Gehäuse eines Braun'schen Elektrometers gestellt und die Elektrizitätszerstreuung beobachtet. Diese war, direkt nachdem die Schale hineingestellt worden war, sehr gross, wurde jedoch allmählich geringer und erreichte nach ca. zwei Stunden wieder ihren normalen Wert.

Daraus ist ersichtlich, dass die vermehrte Elektrizitätszerstreuung nicht einer Jonisierung zuzuschreiben ist, da sie dann mit der Zeit zunehmen müsste. Vielmehr ist anzunehmen, dass beim Öffnen des Elektrometers Feuchtigkeit in dasselbe eindrang und dadurch die

---

1) R. v. Helmholtz und F. Richarz, a. a. O. S. 193.

Isolation verschlechtert wurde. Durch die hygroskopische Wirkung der Schwefelsäure wird dann allmählich die Feuchtigkeit beseitigt und dadurch die ursprüngliche Isolation wieder hergestellt.

VIII. Katalyse von Wasserstoffsuperoxyd durch Platinschwarz.

Die Unwirksamkeit des bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Wasserstoffsuperoxyd freiwerdenden Sauerstoffs war möglicherweise noch darauf zurückzuführen, dass die Zersetzung nicht rasch genug erfolgte, sodass bereits Molisierung eintrat, bevor das Gas an die Elektrode gelangte. Ein ausserordentlich energischer Prozess tritt ein, wenn 30 % Wasserstoffsuperoxyd durch Platinschwarz katalysiert wird. Es treten dabei förmliche Wolken auf. Doch auch hier zeigte der entstehende Sauerstoff nicht den geringsten Einfluss auf den Dampfstrahl. Auch wenn das mit Platinschwarz überzogene Platinblech direkt an die Ausströmungsöffnung des Dampfstrahls gebracht und mit Wasserstoffsuperoxyd benetzt wurde, der Zerfall desselben also in unmittelbarer Nähe des Dampfstrahles vor sich ging, konnte keine vermehrte Kondensation beobachtet werden.

Dagegen zeigte sich, wie auch schon Herr Prof. Schaum[1]) nachwies, bei der Katalyse von Wasserstoffsuperoxyd recht starke entladende Wirkung, und zwar scheint dieselbe nach den von mir hierüber angestellten Versuchen unipolar zu sein. Das Ausbleiben der Dampfstrahlwirkung wäre dann leicht erklärlich, denn

1) K. Schaum, Sitzungsberichte der Gesellschaft zur Beförderung der ges. Naturwiss. zu Marburg. No. 8, p. 120. 1902.

die elektrische Ladung des Gases wäre in diesem Falle nicht durch die beim Zerfall des Superoxyds gebildeten Jonen bedingt, sondern eine Folge des W. Thomsonschen „Perl-Effektes". Die Ladung haftete dann an grösseren Tröpfchen, und die Erklärung für die kondensierende Wirkung der Jonen [1]) wäre nicht anwendbar.

Die von mir hierüber angestellten Versuche sind jedoch zu wenig zahlreich, um dieses Resultat vollkommen sicher zu stellen. Von einer Fortsetzung der Versuche konnte ich jedoch absehen, da Herr Prof. Schaum eingehendere Untersuchungen über diesen Gegenstand anzustellen gedenkt.

1) Vgl. W. Lemme, Inaug.-Diss. S. 17 1901 und Nat. Rdsch. XVI, S. 621, 1901.

D. Zusammenstellung

einiger anderer Fälle, in denen sowohl Dampfstrahlphänomen als auch elektrische Leitfähigkeit in Gasen auftritt.

I. Phosphoremanation.

Ganz ähnliche Untersuchungen wie die in vorliegender Arbeit beschriebenen wurden während ihrer Ausführung für einen anderen Fall von C. Barus [1]) angestellt. Barus untersuchte den Einfluss der Temperatur und der Feuchtigkeit auf die Phosphoremanation. Er liess Luft zuerst durch eine längere, gewundene Bleiröhre streichen und dann über getrockneten gelben Phosphor. Die Bleiröhre und die den Phosphor enthaltende Röhre befanden sich in einem Wasserbade und konnten so auf die gewünschte Temperatur angewärmt werden.

Barus fand ebenfalls, dass die Luft infolge der Phosphoremanation sowohl elektrische Leitfähigkeit als auch, wie schon von R. v. Helmholtz und F. Richarz [2]) nachgewiesen wurde, Wirksamkeit auf den Dampfstrahl erlangt. Allerdings verlaufen beide Erscheinungen nicht vollkommen parallel. Die Dampfstrahlwirkung erreicht nämlich bei 13° ein Maximum,

1) C. Barus, Beibl. zu den Ann. 26, S. 602. 1902.

2) R. v. Helmholtz und F. Richarz, a. a. O. S. 192.

nimmt mit der Temperatur rasch ab und verschwindet bei ungefähr 8°. Maximale Leitfähigkeit tritt dagegen bei ungefähr 20° ein. Barus erklärt diese Verschiedenheit dadurch, dass er annimmt, die Jonen seien Dissociationsprodukte der Kondensationskerne.

Die Verschiedenheit der maximalen Wirkungen lässt sich aber auch auf andere Weise erklären. Bedenkt man nämlich, dass die Kondensation auch infolge thermischen Einflusses modifiziert werden kann, so können zwar bei einer Erwärmung über 13° hinaus durch Dissociation noch neue Jonen entstehen, sodass das Maximum der Leitfähigkeit bei 20° erreicht wird; trotzdem kann die Dampfstrahlwirkung geringer werden, da infolge der höheren Temperatur der Dampf weiter von seinem Sättigungspunkt entfernt wird.

Es wäre dies eine analoge Erscheinung, wie wir sie auf S. 28 beschrieben haben, wo auch bei stärkerer Erwärmung von Ozon die Dampfstrahlwirkung nur wenig zunahm.

G. C. Schmitt[1]) und F. Harms[2]) haben ebenfalls die durch Phosphoremanation bewirkte Leitfähigkeit untersucht, und es hat sich über diesen Gegenstand zwischen beiden eine lebhafte Polemik entsponnen, da Schmitt die Leitfähigkeit den entstehenden staubförmigen Produkten zuschreibt, während Harms dieselbe durch Jonenwirkung erklärt. Vermutlich haben beide Recht, und die Leitfähigkeit ist in diesem Fall sowohl durch die Gegenwart von Staubteilchen, als auch die der Jonen bedingt. Nach meinen im Vorstehenden beschriebenen Versuchen hat frisch entstehendes Ozon

---

1) G. C. Schmitt, Physik. Zeitschrift 3, S. 475. 1902. Drude Ann. 10, S. 704. 1903.

2) F. Harms, Physik. Zeitschr. 4, S. 111. 1903.

erhöhte Leitfähigkeit und zwar infolge der Jonenbildung. Nun wird aber bei der spontanen Oxydation des Phosphors Ozon gebildet; also muss Leitfähigkeit eintreten.

Ein Teil des stabil gewordenen Ozons wird ausserdem durch den Stickstoff der Luft, den Rest des Phosphors, organischen Staub u. s. w. desozonisiert werden, sodass auch aus diesem Grunde Leitfähigkeit durch Jonisierung zu erwarten ist. Andererseits ist die Leitfähigkeit durch Staubteilchen durch die Versuche von Nahrwold[1]) nachgewiesen, und es erscheint deshalb wahrscheinlich, dass bei der Phosphoremanation sowohl Staub als auch Jonen die Leitfähigkeit verursachen.

II. Röntgen-Becquerel- und Kathodenstrahlen.

Bisher wurden nur solche Fälle erwähnt, wo infolge eines chemischen Prozesses freie Jonen erzeugt werden. Andere Methoden der Jonisierung sind die Bestrahlung eines Gases mit Röntgenstrahlen, Becquerelstrahlen und Kathodenstrahlen. Auch in diesen Fällen zeigen die Jonen eine auffallende Übereinstimmung in der Fähigkeit, Kondensation von Dämpfen hervorzurufen und Elektrizitätsleitung zu vermitteln.

Von Röntgen selbst wurde bereits gefunden, dass Luft, von den nach ihm benannten Strahlen durchsetzt, elektrisch leitend wird und diese Eigenschaft noch kurze Zeit hindurch beibehält, nachdem die Strahlen nicht mehr durch sie hindurchgehen.

Die Dampfstrahlwirkung wurde bald darauf von

1) Nahrwold, Wied. Ann. 5, S. 460. 1878.

Herrn Prof. Richarz [1]) untersucht. Ein mit dicker Bleifolie beklebter Pappschirm trug in der Mitte ein kleines Fenster aus Aluminiumblech, durch das die Röntgenstrahlen in den Dampfstrahl gelangten. Das Dampfstrahlphänomen konnte bei hinreichend starker Strahlung mit Sicherheit nachgewiesen werden; besonders wenn der Neef'sche Hammer des. Induktoriums einen Augenblick festgehalten und dann wieder losgelassen wurde.

Auch hier zeigt sich demnach eine auffallende Übereinstimmung beider Erscheinungen, die sich ungezwungen erklärt, wenn man annimmt, dass beide durch Jonen hervorgerufen werden.

Die Becquerelstrahlen zeigen ein den Röntgenstrahlen ganz analoges Verhalten in bezug auf elektrisches Leitungsvermögen und Dampfstrahlwirkung.

Letztere wurde von W. Lemme [2]) nachgewiesen, indem er ein bestimmtes Quantum Luft einige Zeit der Wirkung radioaktiver Substanzen, Baryum-Radium-Chlorür und Substanz B von E. de Haën, aussetzte und mit einem Kautschukgebläse in den Dampfstrahl blies. Unter genau denselben Bedingungen tritt auch elektrische Leitfähigkeit ein; denn bläst man das über der radioaktiven Substanz lagernde Gas gegen einen isolierten, geladenen Metallkörper, der mit einem Elektrometer verbunden ist, so wird dasselbe sehr rasch entladen. Die Dampfstrahlwirkung wurde von Herrn Prof. Schaum [3]) auch für Polonium nachgewiesen.

Die Röntgen- und Becquerelstrahlen zeigen so grosse Ähnlichkeit auch in ihrem sonstigen Verhalten

---

1) F. Richarz, Wied. Ann. 59, S. 592. 1896.

2) W. Lemme, Inaug.-Diss. S. 53. 1901.

3) K. Schaum, Sitzungsbericht der Gesellschaft zur Beförderung der ges. Naturwissensch. zu Marburg No. 8, S. 119. 1902.

(z. B. wirken beide Strahlenarten auf eine photographische Platte, nachdem sie durch eine dünne, für gewöhnliches Licht undurchlässige Metallschicht gegangen sind), dass man mit Sicherheit annehmen kann: Auch durch Becquerelstrahlen wird das Gas jonisiert, und Leitfähigkeit und Kondensation werden durch dieselben Jonen hervorgerufen.

Dass die von Kathodenstrahlen durchsetzte Luft elektrisch leitfähig wird, ist aus einem von Perrin[1]) angestellten Versuche ersichtlich. Derselbe brachte in die Bahn der Kathodenstrahlen einen mit einem Elektrometer verbundenen Metallcylinder.

Wenn die Kathodenstrahlen fortgesetzt in das Innere des Cylinders gelangten, nahm derselbe rasch eine negative Ladung an. Dieselbe erreichte bald einen bestimmten Wert, über den sie nicht hinauswächst, wenn auch die Kathodenstrahlen noch so lang in den Cylinder fielen.

Wird der Cylinder ursprünglich positiv geladen, so verschwindet beim Auffallen der Kathodenstrahlen die Ladung sehr schnell und der Cylinder nimmt abermals eine negative Ladung an. Hat der Cylinder eine schwache negative Ladung, so nimmt diese beim Auftreffen der Strahlen zu, und war endlich die ursprüngliche negative Ladung sehr gross, so verschwindet rasch ein Teil derselben, sobald die Strahlen erzeugt werden.

Wenn die Kathodenstrahlen die Bahnen negativ geladener Teilchen sind, die sich von der Kathode mit grosser Geschwindigkeit geradlinig fortbewegen, so sieht man ohne Weiteres ein, dass ein von ihnen getroffener positiv geladener Körper rasch entladen wird und negative Ladung annimmt.

---

1) Perrin, Comptes Rendus 121, S. 1130. 1895.

Um jedoch zu erklären, weshalb auch ein ursprünglich negativ geladener Körper einen Teil seiner Ladung beim Auftreffen der Kathodenstrahlen verliert, müssen wir annehmen, dass durch die Wirkung der Kathodenstrahlen auch positive und negative Jonen sekundär gebildet werden.

Durch welchen Mechanismus diese sekundäre Jonisierung bewirkt wird, ist noch nicht vollkommen aufgeklärt. Möglicherweise wird sie hervorgebracht durch die von der Kathode ausgehenden negativen Elekronen, die infolge ihrer grossen Geschwindigkeit mit voller Wucht auf die Gasmolekeln treffen und dadurch einen Zerfall derselben in positive und negative Jonen bedingen.

Bei der Entladung eines Körpers durch Kathodenstrahlen haben wir es demnach mit zwei Vorgängen zu tun, die sich in ihrer Wirkung teilweise überdecken.

Dass sich wirklich positive und negative Jonen bilden, erkennt man auch daran, dass ein isolierter, geladener Körper auch dann entladen wird, wenn er sich mehrere cm seitlich von dem Kathodenstrahlenkegel befindet, und die von den Strahlen durchsetzte Luft gegen denselben geblasen wird; denn in diesem Falle erfolgt die Entladung gleich schnell, mag die Ladung positiv oder negativ sein.

Unter denselben Verhältnissen tritt auch, wie Lenard[1]) gezeigt hat, das Dampfstrahlphänomen ein, und zwar ist dasselbe in diesem Falle bedeutend stärker als bei allen anderen aktiven Agentien.

---

1) Lenard, Wied. Ann. 63, S. 258. 1897.

E. Allgemeine Schlussbemerkungen.

Wir sehen also in allen bisher vorliegenden Untersuchungen eine auffallende Analogie zwischen beiden Erscheinungen, und unsere Behauptung: die Jonen, welche Kondensation von Dämpfen bewirken, sind identisch mit denen, welche die Elektrizitätsleitung in Gasen vermitteln, erscheint auch durch die Ergebnisse anderer Untersuchungen als wahrscheinlich.

Über die Natur der Jonen, welche in den von mir angestellten Untersuchungen sowohl Elektrizitätsleitung vermitteln, als auch Kondensation von Dämpfen begünstigen, braucht man keine Entscheidung zu treffen. Es können sowohl Atomionen als auch Elektronionen sein. Dass auch in Gasen elektrolytische Leitung, also Leitung durch Atomionen, stattfinden kann, ist durch die Untersuchung von A. Hagenbach[1]) unzweifelhaft erwiesen.

Hagenbach erhitzte Lösungen von Jodkalium, Bromkalium oder auch Chlorkalium in schwefliger Säure in einem dickwandigen, geschlossenen Glasgefäss über die kritische Temperatur. In dem Glasgefäss waren zwei Plattenelektroden angebracht, die sich in einem bestimmten Abstand gegenüberstanden und mit den Polen einer galvanischen Batterie verbunden waren. Es

1) A. Hagenbach, Drude Ann. 5, S. 276. 1901.

zeigte sich nun, dass bei der kritischen Temperatur der Widerstand, den der Strom zwischen den beiden Elektroden erlitt, ungeändert blieb, gleichviel ob die Elektroden sich in dem komprimierten Dampfe oder in der Lösung selbst befanden. Die Elektrizitätsleitung musste demnach notwendig eine elektrolytische sein, und es konnten auch die Abscheidungsprodukte nachgewiesen werden.

In Dämpfen, die nicht weit von ihrem Sättigungspunkte entfernt sind, wird demnach die Elektrizitätsleitung sicher durch Atomionen bewirkt. In Gasen bei starker Verdünnung dagegen, wie sie z. B. in der Hittorf'schen Röhre vorliegt, nimmt man Elektronionen als Träger der Elektrizität an.

Demnach ist es wahrscheinlich, dass in Gasen von normalem Zustand die Elektrizitätsleitung sowohl durch Elektronionen als auch durch Atomionen vermittelt wird, sodass, wie in vielen anderen physikalischen Beziehungen, so auch betreffs der Elektrizitätsleitung, ein kontinuierlicher Übergang von Leitung durch Elektronionen in verdünnten Gasen zur Leitung durch Atomionen in komprimierten Gasen, in Dämpfen und in Flüssigkeiten stattfindet.

Ein ähnlicher Vorgang findet nach der Untersuchung von R. J. Strutt[1]) bei der metallischen Leitung statt, die nach der Theorie von W. Weber, Giese, Riecke und Drude bekanntlich als Elektronenleitung betrachtet wird. Strutt untersuchte die Leitfähigkeit von Quecksilber, Arsen und deren Dämpfen. Während flüssiges Quecksilber fast ebensogut wie andere Metalle leitet, ist Quecksilberdampf bei Atmosphärendruck, selbst bei hoher Temperatur, ein noch besserer Isolator als Luft. Wurde

1) R. J. Strutt, Phil. Mag. (6) vol. IV, S. 596—605. Referat: Nat. Rdsch. XVIII, S. 138. 1903.

aber von Herrn Strutt Quecksilber in einer geschlossenen Quarzröhre stark erhitzt, so nahm die Leitfähigkeit des flüssigen Quecksilbers allmählich ab, während die des Dampfes mit Erhöhung der Temperatur und des Druckes sehr rasch zunahm und unendlich grösser war als bei Atmosphärendruck. Bis zur kritischen Temperatur des Quecksilbers selbst konnte nicht erhitzt werden, da die Quarzröhren schon vor Eintritt derselben explodierten. Jedoch näherte sich bei Erhöhung der Temperatur die Leitfähigkeit des Quecksilberdampfes immer mehr derjenigen des flüssigen Quecksilbers, und es ist daher zu vermuten, dass beim kritischen Zustand selbst ein kontinuierlicher Übergang stattfindet.

Am wahrscheinlichsten würde es daher wohl sein, dass sowohl zwischen metallischer Leitung und derjenigen der Gase, als auch zwischen letzterer und derjenigen der Elektrolyte vollkommen kontinuierliche Übergänge existieren.

Vorstehende Untersuchungen wurden im physikalischen Institut der Universität Marburg unter Leitung von Herrn Prof. Richarz ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. F. Richarz für die Anregung zu dieser Arbeit, und für das meinen Untersuchungen stets entgegengebrachte fördernde Interesse meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Inhaltsübersicht.

Seite

Lebenslauf.

Am 9. Juli 1879 wurde ich, August Uhrig, evangelischen Bekenntnisses, zu Pfeddersheim in Rheinhessen geboren. Den ersten Unterricht erhielt ich in der Volksschule zu Pfeddersheim. Ostern 1891 trat ich in die Realschule zu Worms und Ostern 1897 in die Musterschule (Realgymnasium) zu Frankfurt a. M. ein, die ich Ostern 1899 mit dem Zeugnis der Reife verliess, um Mathematik und Naturwissenschaften zu studieren.

Die beiden ersten Semester hörte ich Vorlesungen an der technischen Hochschule zu Darmstadt. Die drei folgenden Semester studierte ich in Berlin und von Herbst 1901 bis Ostern 1903 in Marburg.

Meine akademischen Lehrer waren:

In Darmstadt:

Dingeldey, Henneberg, Kittler, v. Pfister, Rudolphi, Scheffers, Schering, Städel, Wiener.

In Berlin:

Blasius, Buchner, Förster, Frobenius, Fuchs †, Hensel, Hettner, van t'Hoff, Jahn, Krigar-Menzel, Paulsen, Planck, Pringsheim, Rosenheim, Schwarz.

In Marburg:

Bauer, Feussner, Hensel, Hess, Kayser, Kühnemann, Natorp, Richarz, Schottky, Schulze, Zincke.

Allen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich meinen ehrerbietigsten Dank aus.

Uhrig
202877
QC711
U4